

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26535

(P2000-26535A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000. 1. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 12/22		C 0 8 F 12/22	2 H 0 2 5
2/38		2/38	4 J 0 1 1
6/00		6/00	4 J 1 0 0
— 8/00		8/00	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-194618

(22) 出願日 平成10年7月9日 (1998. 7. 9)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 寺川 貴浩

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

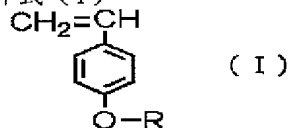
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 狭分散性重合体の製造方法、狭分散性重合体及びそのレジストへの適用

(57) 【要約】

【課題】 レジスト用樹脂材料として好適な狭分散性のポリスチレン系重合体を製造し、この重合体を用いて、感度及び解像度に優れた化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 下式 (I)

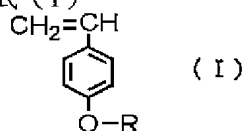


(RはC₁₋₁₂のアルキル又はC₁₋₁₂のアルカノイルを表す)のスチレン誘導体をフリーラジカル開始剤及び含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下、リビング的にラジカル重合させ、目的の分子量まで重合が進んだ後に重合停止剤を加えて、重合体末端に結合したフリーラジカル作用剤を除去することにより、狭分散性ポリスチレン類が得られる。このポリスチレン類の-Rに相当する基を脱離させて、-O-Rの部分の水酸基とした後、酸に不安定な基でその水酸基を部分的に保護することにより、p-ヒドロキシスチレン単位とその水酸基が酸に不

安定な基で保護された単位を有する共重合体を得られる。この共重合体を樹脂成分とするポジ型レジスト組成物も提供される。

【特許請求の範囲】

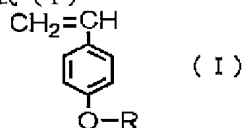
【請求項 1】下式 (I)



(式中、R は炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル又は全炭素原子数 1 ～ 12 のアルカノイルを表す) で示されるスチレン誘導体をフリーラジカル開始剤及び含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下、リビング的にラジカル重合させ、目的とする分子量まで重合が進んだ後に、重合停止剤を加えて重合体末端に結合した前記安定フリーラジカル作用剤を除去することを特徴とする狭分散性ポリスチレン類の製造方法。

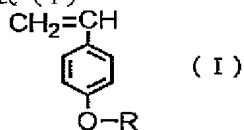
【請求項 2】重合停止剤がヒドロキノンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】下式 (I)

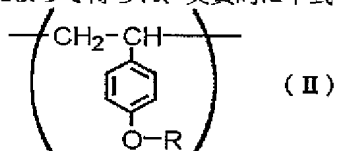


(式中、R は炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル又は全炭素原子数 1 ～ 12 のアルカノイルを表す) で示されるスチレン誘導体をフリーラジカル開始剤及び含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下、リビング的にラジカル重合させ、目的とする分子量まで重合が進んだ後に、重合停止剤を加えて重合体末端に結合した前記安定フリーラジカル作用剤を除去し、次いで得られるポリスチレン類中の -R に相当する基の少なくとも一部を脱離させて、それに相当する -O-R の部分を水酸基とした後、酸に不安定な基で該水酸基を部分的に保護することを特徴とする狭分散性共重合体の製造方法。

【請求項 4】下式 (I)



(式中、R は炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル又は全炭素原子数 1 ～ 12 のアルカノイルを表す) で示されるスチレン誘導体をフリーラジカル開始剤及び含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下、リビング的にラジカル重合させることによって得られ、実質的に下式 (II)



(式中、R は先に定義したとおりである) で示される構造単位からなり、重量平均分子量が 3,000 ～ 100,000 の範囲、及び多分散度が 1.1 ～ 1.5 の範囲にあ

り、かつ重合に用いた安定フリーラジカル作用剤が重合体末端に実質的に結合していないことを特徴とする狭分散性ポリスチレン類。

【請求項 5】ポリ (p-tert-ブトキシスチレン) である請求項 4 記載のポリスチレン類。

【請求項 6】請求項 4 又は 5 記載の狭分散性ポリスチレン類中の -R に相当する基の少なくとも一部を脱離させて、それに相当する -O-R の部分を水酸基とし、該水酸基を酸に不安定な基で部分的に保護してなることを特徴とする狭分散性共重合体。

【請求項 7】水酸基を保護する酸に不安定な基が、tert-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニルメチル、1-アルコキシアルキル及び環状飽和エーテルの 2-残基から選ばれる請求項 6 記載の共重合体。

【請求項 8】p-位に基 -O-R を有するスチレン単位 0 ～ 30 モル%、水酸基が酸に不安定な基で保護された p-ヒドロキシスチレン単位 10 ～ 50 モル%、保護されていない p-ヒドロキシスチレン単位残部で構成される請求項 6 又は 7 記載の共重合体。

【請求項 9】請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の共重合体からなるレジスト用樹脂。

【請求項 10】(A) 請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の狭分散性共重合体を含有し、それ自身ではアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用によりアルカリ可溶となる樹脂、(B) 酸酸発生剤、及び (C) これらを溶解する有機溶剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】さらに有機塩基化合物を含有する請求項 10 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストの樹脂成分又はその原料として有用な狭分散性重合体の製造方法、それによって得られる狭分散性重合体、及びそのレジスト分野への適用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路の高集積化に伴い、クォーターミクロンのパターン形成が要求されるようになってきている。かかる要求に対して、64M DRAM 及び 256M DRAM の製造を可能とするエキシマレーザーリソグラフィが注目されている。このエキシマレーザーリソグラフィプロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストの採用が進みつつある。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

【0003】このように、化学増幅型レジストは微細なパターンの形成を目的として用いられているが、より一

層の微細化が求められている。より微細なパターンが形成しうようレジスト材料の解像度を高めるためには、使用する樹脂の分子量分布を狭くする、すなわち重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である多分散度 (M_w/M_n) を小さくして狭分散性にするのが有効であるということが知られている。そして、分子量の制御が比較的容易な高分子としてスチレン誘導体が注目されており、なかでもポリ(ヒドロキシスチレン)系の樹脂は、耐現像性や耐プラズマ性に優れるため、有望なレジスト材料用ポリマーとして注目され、検討されている。

【0004】レジスト材料に用いるポリ(ヒドロキシスチレン)系樹脂の分子量分布を狭くするためには、アニオン重合による方法、例えば、特開平 6-32839号公報に記載されるようなアニオンリビング重合による方法が知られている。しかしアニオン重合法は、不活性ガス中や真空中などの無酸素雰囲気下でかつ水分の存在しない状態を必要とし、また有機金属化合物の如き取扱いに危険な開始剤を必要とするなど、重合条件が厳しいものであり、製造コストがラジカル重合に比べて不利である。

【0005】一方、特開平 6-199916 号公報には、フリーラジカル開始剤とニトロキシド系の安定フリーラジカル作用剤を重合性モノマー化合物と混合し、100～160℃で加熱することにより、分子量分布の狭いスチレン系重合体を得るフリーラジカル重合法が提案されている。この方法では、高分子の成長末端に安定フリーラジカル作用剤が可逆的に付加することで成長末端を保護し、リビング性を保ちながら重合が進行する。

【0006】

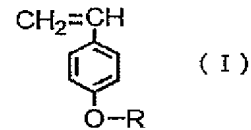
【発明が解決しようとする課題】上記のようないわゆるリビングラジカル重合法では、通常ラジカル重合法と異なり、温度を下げると、安定フリーラジカル作用剤が成長末端から脱離しなくなって重合が停止する。したがって、この方法により得られるスチレン系重合体では、その末端に安定フリーラジカル作用剤が結合して残ることになる。この重合体末端に残存する安定フリーラジカル作用剤のために、得られるポリ(ヒドロキシスチレン)の水酸基を酸に不安定な基で修飾した樹脂を化学増幅型レジストに用いた場合、化学増幅作用が阻害され、感度が低下するという問題があった。

【0007】かかる状況のもとで、本発明の目的は、レジスト用樹脂としての要求性能を満たす狭分散性のポリスチレン類を製造し、提供することにある。本発明の別の目的は、こうして得られる分子量分布の狭いポリスチレン類を用いて、感度及び解像度に優れた化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、下式 (I)

【0009】

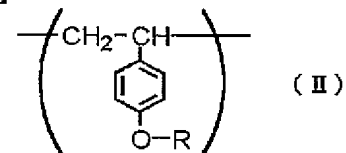


【0010】(式中、Rは炭素原子数1～12のアルキル又は全炭素原子数1～12のアルカノイルを表す)で示されるスチレン誘導体をフリーラジカル開始剤及び含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下、リビング的にラジカル重合させ、目的とする分子量まで重合が進んだ後に、重合停止剤を加えて重合体末端に結合した前記安定フリーラジカル作用剤を除去することにより、狭分散性のポリスチレン類を製造する方法を提供するものである。

【0011】化学増幅型レジストでは一般に、水酸基を有するポリスチレン類の水酸基を酸に不安定な基で部分的に保護した形の樹脂が用いられる。そこで本発明はまた、上記のようにして得られた狭分散性ポリスチレン類中の-Rに相当する基の少なくとも一部を脱離させて、それに相当する-O-Rの部分の水酸基とした後、酸に不安定な基でその水酸基を部分的に保護することにより、p-ヒドロキシスチレン単位及び水酸基が酸に不安定な基で保護されたp-ヒドロキシスチレン単位を有し、場合によりさらにp-位に基-O-Rを有するスチレン単位を有する狭分散性共重合体を製造する方法をも提供する。

【0012】また本発明によれば、上記第一の方法によって得られ、実質的に下式 (II)

【0013】



【0014】(式中、Rは先に定義したとおりである)で示される構造単位からなり、重量平均分子量が3,000～100,000の範囲、及び多分散度が1.1～1.5の範囲にあり、かつ重合に用いた安定フリーラジカル作用剤が重合体末端に実質的に結合していない狭分散性ポリスチレン類が提供され、さらには、この狭分散性ポリスチレン類中の-Rに相当する基の少なくとも一部を脱離させて、それに相当する-O-Rの部分の水酸基とし、その水酸基を酸に不安定な基で部分的に保護してなる狭分散性共重合体も提供される。

【0015】本発明はまた、上記狭分散性共重合体のレジスト用樹脂への使用にも向けられており、以下の三成分を必須に含有する化学増幅型のポジ型レジスト組成物をも提供するものである。

【0016】(A)前記狭分散性共重合体を含有し、それ自身ではアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用

によりアルカリ可溶となる樹脂、(B) 酸酸発生剤、及び(C) これらを溶解する有機溶剤。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、前記式(I)で示されるスチレン誘導体をフリーラジカル開始剤及び含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下、リビング的にラジカル重合させることにより、狭分散性のポリスチレン類が製造される。重合原料となるスチレン誘導体モノマーを表す式(I)において、Rは炭素原子数1~12のアルキル又は全炭素原子数1~12のアルカノイルである。Rで表されるアルキルは、炭素原子数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよいが、上記定義のなかでも、炭素原子数3以上の、それも分岐したアルキルであるのが、とりわけ4級炭素で式中の窒素原子に結合するアルキルであるのが有利である。適当なアルキルとして、イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、tert-オクチルなどを挙げることができる。また、Rで表されるアルカノイルも、全炭素原子数4以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルカノイルとして、アセチル、プロパノイルなどを挙げることができる。なかでもRとしては、tert-ブチルが好ましい。

【0018】式(I)で示されるスチレン誘導体は、フリーラジカル開始剤及び含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下に重合される。ここで用いられるフリーラジカル開始剤は、分解してフリーラジカルを生ずる化合物であればよく、具体的には、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド及びジ-tert-ブチルパーオキシドのような過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル及び2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルのようなアゾ化合物などが使用できる。

【0019】また、フリーラジカル開始剤と併用される含窒素安定フリーラジカル作用剤とは、分子内に窒素原子を含有し、かつフリーラジカルの形で安定に存在する化合物である。このように安定に存在するフリーラジカルとして具体的には、窒素原子部分でラジカルになったものや窒素原子に結合する他の原子の部分でラジカルになったもの、より具体的には、それぞれ次式に相当するヒドラジニルラジカルやニトロキシドラジカルが挙げられる。

【0020】



【0021】例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(市販品名“TEMPO”)、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、4, 4-ジメチル-1, 3-オキサゾリン-3-イルオ

キシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、フェニル tert-ブチル ニトロキシド及びジ-tert-ブチル ニトロキシドのようなニトロキシド類や、2, 2-ジ(4-tert-オクチルフェニル)-1-ピクリルヒドラジルなどが、安定フリーラジカル作用剤として使用できる。

【0022】式(I)のスチレン誘導体を重合させるにあたっては、安定フリーラジカル作用剤/フリーラジカル開始剤のモル比が0.7~2.0の範囲となるように用いるのが好ましく、さらには、そのモル比が1.0~1.5の範囲となるようにするのがより好ましい。

【0023】このようなフリーラジカル開始剤と含窒素安定フリーラジカル作用剤の存在下で、前記式(I)のスチレン誘導体を重合させる。フリーラジカル開始剤と安定フリーラジカル作用剤を存在させることにより、フリーラジカル開始剤がまず式(I)のスチレン誘導体に付加して成長鎖ができ、さらにそこに安定フリーラジカル作用剤が付加し、その鎖が一時的ではあるが可逆的に停止され、付加した安定フリーラジカル作用剤が再度脱離したときに鎖の成長が進むというように、いわゆるリビング的にラジカル重合が進行することになる。重合は、公知の各種重合法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などにより行うことができる。重合温度は、一般には100~180℃程度の範囲、好ましくは110~140℃程度の範囲から選択される。反応時間は、目的とする重合度又は分子量によっても変化するが、一般には5~50時間程度である。式(I)のスチレン誘導体が液体の場合、例えばp-tert-ブトキシスチレンの場合は、それを用いて塊状重合を行えば、反応後の重合体が原料のスチレン誘導体に溶けた状態で得られる。

【0024】本発明では、以上のようにして重合反応を行い、目的とする分子量まで重合が進んだ後に、重合停止剤を加えて重合体末端に結合したフリーラジカル作用剤を除去する。ここで用いる重合停止剤は、通常のラジカル重合の停止剤として知られているものであることができ、例えば、ヒドロキノン系の化合物などを挙げることができる。具体的には、ヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノンなどが挙げられる。重合停止剤は、重合に用いた安定フリーラジカル作用剤に対し、好ましくは0.5~20モル倍の範囲で、さらに好ましくは5~15モル倍の範囲で、反応を停止させようとする重合系に添加される。

【0025】この重合停止剤の添加により重合反応を停止させるのであるが、リビングラジカル重合の際に重合体末端に可逆的に付加して重合体の成長に関与していた安定フリーラジカル作用剤が、この重合停止剤の添加により恒久的に脱離し、重合反応が停止する。この際、温度が低いと、重合停止剤を添加しなくても重合反応が停止するが、重合体末端に付加した安定フリーラジカル

作用剤が脱離しにくくなるので、重合温度付近の温度に保ったまま、重合停止剤を添加するのが好ましい。また、モノマーの添加率が低い間は、重合停止剤の添加により安定フリーラジカル作用剤が速やかに脱離するが、モノマーの転化率が上がると、安定フリーラジカル作用剤の脱離にはある程度の時間を要する。そこで、安定フリーラジカル作用剤の脱離を確実にするためには、重合温度付近、特に重合停止剤を添加したときの温度付近で、さらに0.2~20時間程度保持するのが有利である。その後、例えば適当な貧溶媒に反応マスを注いで生成物を沈殿させるなど、適宜な後処理操作を施して、ポリスチレン類を単離することができる。得られるポリスチレン類は、実質的に前記式(I)の構造単位からなる。

【0026】このようにリビング的なラジカル重合及びその後の重合停止剤の添加により、簡便な操作で、分子量分布の狭い(狭分散性の)ポリスチレン類を得ることができる。得られるポリスチレン類の多分散度(M_w/M_n)は、通常1.1~1.5の範囲にある。重合反応の条件を選択することにより、例えば、式(I)のスチレン誘導体に対するフリーラジカル開始剤のモル比を調整することにより、あるいは反応時間を調整することにより、得られるポリスチレン類の分子量は適宜制御できる。通常は、重量平均分子量(M_w)が3,000~100,000程度の範囲のポリスチレン類が得られる。

【0027】レジスト用の樹脂とするためには、こうして得られたポリスチレン類から、前記式(II)中の-Rに相当する基の一部又は全部を脱離させて、それに相当する-O-Rの部分の水酸基とした後、酸に不安定な基でその水酸基を部分的に保護する。式(II)中の-Rに相当する基の一部又は全部を脱離させる操作は、公知の方法、例えば、前記特開平6-32839号公報に記載の方法に準じて行うことができる。具体的には、上記のポリスチレン類を適当な溶剤に溶解させた後、酸を加えて処理することにより、式(II)中の-Rに相当する基を脱離させ、相当する-O-Rの部分の水酸基にすることができる。溶剤としては、例えば、2-プロパノール、ジオキサン、アセトン、アセトニトリル、トルエンなどが、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。水と混和する溶剤であれば、水との混合溶剤の形で用いることもできる。また酸としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、p-トルエンスルホン酸などが用いられる。

【0028】ここで、式(I)中の-O-Rに相当する基を一部残す場合でも、この基を含む単位が、重合体全体のうちの30モル%以下とするのが好ましい。レジスト性能の面からいうと、特にRがtert-ブチルである場合は、p-tert-ブトキシスチレン単位が重合体全体のうちの5~20モル%の範囲で残るようにするのが好ましい。-O-Rに相当する基の残存率は、上記脱離反応の時間を制御することにより、調整できる。すなわち、

上記の脱離反応において、所定の反応時間毎に-O-Rに相当する基の存在割合を核磁気共鳴(NMR)測定により求め、反応時間に対する-O-Rに相当する基の残存率をプロットして、-O-Rに相当する基の割合が目的の値に達するまでの反応時間を予測し、その時間に達したときをもって脱離反応を終了させることにより、目的とする割合で-O-Rに相当する基が残存した重合体を得ることができる。

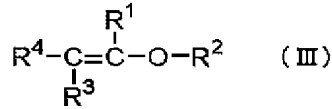
【0029】このようにして、分子量分布の狭いポリ(ヒドロキシスチレン)又はその水酸基の一部がアルキルエーテル化若しくはアルカン酸エステル化された重合体を得られるが、この重合体の水酸基をさらに、酸に不安定な基で部分的に保護することにより、レジストに好適な樹脂となる。化学増幅型のポジ型レジスト組成物の主体となる樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものである。上記のリビングラジカル重合及びその後の脱離反応で得られた重合体のフェノール性水酸基の一部を、アルカリ現像液に対しては溶解抑止能を持ち、酸に対しては不安定な基で保護することにより、このような働きをする樹脂となる。

【0030】ここで導入される、アルカリ現像液に対して溶解抑止能を持つが、酸に対して不安定な基は、公知の各種保護基であることができる。例えば、tert-ブトキシカルボニルやtert-ブトキシカルボニルメチル、また1-エトキシエチル、1-メトキシエチル、1-プロポキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-tert-ブトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-ブトキシエチル、1-ペンチロキシエチル、1-シクロペンチロキシエチル、1-ヘキシロキシエチル、1-シクロヘキシロキシエチル、1-ヘプチロキシエチル、1-シクロヘプチロキシエチル、1-メトキシプロピル及び1-メトキシ-1-メチルエチルのような1-アルコキシアルキル基、テトラヒドロ-2-ピラニル、6-メトキシテトラヒドロ-2-ピラニル、6-エトキシテトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、5-メトキシテトラヒドロ-2-フリル及び5-エトキシテトラヒドロ-2-フリルのような環状飽和エーテルの2-残基などが挙げられ、これらの基がフェノール性水酸基の水素に置換することになる。これらの保護基のなかでも、フェノール性水酸基の酸素原子との間でいわゆるアセタール型の結合を形成する基、すなわち1-アルコキシアルキル基又は環状飽和エーテルの2-残基が、とりわけ1-アルコキシアルキル基が好ましい。

【0031】このような酸に不安定な基は、公知の保護基導入反応により導入される。例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることにより、水酸基部分の水素をtert-ブトキシカルボニルで置換することができるし、クロロ酢酸tert-ブチルを反応させることにより、水酸基部分の水素をtert-ブトキシカルボニルメチルで置換

することができる。また、下式(III)

【0032】



【0033】(式中、 R^1 は水素又は炭素原子数1～4のアルキルを表し、 R^2 は炭素原子数1～6のアルキル若しくは炭素原子数5～7のシクロアルキルを表し、 R^3 及び R^4 は互いに独立に水素若しくは炭素原子数1～3のアルキルを表すか、又は R^2 と R^3 が一緒になってアルキレン鎖を形成し、このアルキレン鎖は炭素原子数1～4のアルコキシで置換されていてもよい)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、水酸基部分の水素を1-アルコキシアルキル基又は環状飽和エーテルの2-残基で置換することができる。

【0034】前記樹脂のフェノール性水酸基にこれらの保護基を導入するにあたり、水酸基の水素が保護基で置換されたものの割合(保護基導入率)は、保護基導入前の水酸基と基-O-Rの合計を基準に、一般には10～50%の範囲となるようにするのが好ましい。すなわち、酸に不安定な基で保護されたp-ヒドロキシスチレン単位が、樹脂全体のうちの10～50モル%の範囲で存在するようにするのが好ましい。

【0035】このように式(I)のスチレン誘導体から出発して、リビングラジカル重合反応、停止反応、脱離反応及び別の保護基導入反応を施すことにより、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として好適で、かつ狭分散性のポリ(p-ヒドロキシスチレン)系の樹脂が得られる。脱離反応及び引き続き保護基導入反応で重合体の重合度自体が変化することはほとんどない。本発明のポジ型レジスト組成物では、樹脂成分として、以上のようにして得られる狭分散性のポリ(p-ヒドロキシスチレン)系の樹脂を用いるが、この樹脂成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、これ以外の樹脂を含んでいても差し支えない。

【0036】また、このレジスト組成物は酸発生剤を含有し、ここでいう酸発生剤とは、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、酸を発生する化合物である。もちろん、2種以上の化合物の混合物として用いることもできる。例えば、オニウム塩、有機ハロゲン化合物、ジアゾメタンジスルホニル骨格を有する化合物、ジスルホン系化合物、オルトキノンジアジド化合物、スルホン酸系化合物などが挙げられる。本発明においては、酸発生剤として、ジアゾメタンジスルホニル骨格を有する化合物、ジスルホン系化合物、スルホン酸系化合物などが好ましく用いられる。酸発生剤となるスルホン酸系化合物としては、アルキルスルホン酸のエステル、ハロアルキルスルホン酸のエステル、アリールスルホン酸のエステル、カ

ンファースルホン酸のエステルなどを挙げることができる。また、これらのエステルを構成するアルコール成分としては、ピロガロール、2-又は4-ニトロベンジルアルコール、2, 6-ジニトロベンジルアルコール、N-ヒドロキシイミド化合物、オキシム系化合物などが挙げられる。

【0037】ジアゾメタンジスルホニル骨格を有する化合物には、例えば、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタンなどが包含される。ジスルホン系化合物には、例えば、ジフェニルジスルホン、ジ-p-トリルジスルホン、フェニル-p-トリルジスルホン、フェニル-p-メトキシフェニルジスルホンなどが包含される。またスルホン酸系化合物には、例えば、N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(メチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、2-ニトロベンジル-p-トリルエンスルホネート、4-ニトロベンジル-p-トリルエンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル-p-トリルエンスルホネート、1, 2, 3-ベンゼントリイル-トリスメタンスルホネート、1-ベンゾイル-1-フェニルメチル-p-トリルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル-p-トリルエンスルホネート(通称α-メチロールベンゾイントシレート)、α-(p-トリルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリルなどが包含される。

【0038】また、一般に化学増幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、このような有機塩基化合物を配合するのが好ましい。

【0039】ここで用いる有機塩基化合物の具体例としては、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン及び2-ナフチルアミンのような1級アミン類；ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ペリジン及びジフェニルアミンのような2級アミン類；トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘ

キシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン及びN、N-ジメチルアニリンのような3級アミン類；テトラブチルアンモニウムヒドロキシドのような4級アンモニウム塩；エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミンのようなジアミン類；イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール及びビピリジンのような不飽和環状アミン類などが挙げられる。

【0040】これらの有機塩基化合物は、それぞれ単独で、又は2種類以上混合して使用することができる。本発明においては特に、3級アミン及び／又は4級アンモニウム塩の使用が好ましい。また有機塩基化合物のなかでは、基板上に形成されたレジスト膜のプリベーク後も、このレジスト膜中に残存して効果を発揮するよう、プリベークの温度で蒸発しないもの、具体的には150℃以上の沸点を有するものが好ましい。

【0041】ポジ型レジスト組成物の好ましい組成比は、この組成物中の全固形分重量を基準に、樹脂成分が50～98重量%、より好ましくは75～98重量%の範囲、酸発生剤が0.05～20重量%の範囲である。また有機塩基化合物を配合する場合は、0.001～10重量%の範囲で用いるのが好ましい。本発明のレジスト組成物は、必要に応じてさらに、溶解抑止剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤など、この分野で慣用されている各種の添加物を含有することもできる。化学増幅型レジストで酸を発生させるには、水分の存在が必要になるが、ポリプロピレングリコールなどの保水剤を少量存在させるにより、酸を効率的に発生させることができる。これらの添加物を用いる場合、それらの量は合計で、組成物中の全固形分重量に対して20重量%程度までである。

【0042】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を有機溶剤に混合、溶解したものである。この際、通常は全固形分濃度が10～50重量%となるように有機溶剤が用いられる。この有機溶剤は、上記各成分を溶解するものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、エチルセロソルブ、メチ

ルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及びジエチレングリコールジメチルエーテルのようなグリコールモノ又はジエーテル類、乳酸エチル、酢酸ブチル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、キシレンのような芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせる用いることができる。

10 【0043】このポジ型レジスト組成物をシリコンウェハなどの基体上に塗布してレジスト膜を形成し、その後通常、プリベーク、パターンニング露光、露光部で発生した酸を拡散させ、樹脂の保護基を脱離させるとともに酸を再生成させるためのポストエクスポージャーベーク、アルカリ現像液による現像の各工程を経て、パターンが形成される。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量及び多分散度は、特記ないかぎり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレンを標準品として求めた値である。

【0045】合成例1〔ポリ（p-tert-ブトキシスチレン）の製造〕

p-tert-ブトキシスチレン40g、ベンゾイルパーオキサイド0.183g及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ0.154gを反応器に仕込み、窒素置換した後、130℃で5時間重合反応を行ったところ、この時点における重合体の重量平均分子量は約6,000であった。この反応系内にヒドロキノン1.083gを添加し、同温度でさらに1時間保持した。この時点における重合体の重量平均分子量は約6,000であった。ヒドロキノンの添加により速やかに重合が停止しているため、重合体末端に結合した2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシは除去されたものと判断される。

【0046】合成例2〔同上〕

40 p-tert-ブトキシスチレン600g、4, 4'-アゾビスイソ酪酸ジメチル3.66g及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ3.23gを反応器に仕込み、窒素置換した後、130℃で25時間重合反応を行ったところ、この時点における重合体の重量平均分子量は約25,000であった。この反応系内にヒドロキノン22.74gを添加し、同温度でさらに2時間保持した。その後、この溶液をメタノール中に注いで生成物を沈殿させ、分離、乾燥して、357.6gのポリ（p-tert-ブトキシスチレン）を単離した。得られた重合体の重量平均分子量は約25,000、多分散度は1.2

0であった。

【0047】合成例3〔同上〕

p-tert-ブトキシスチレン600g、ベンゾイルパー
オキシド2.75g及び2, 2, 6, 6-テトラメチル
-1-ピペリジニルオキシ2.31gを反応器に仕込み、
窒素置換した後、130℃で8時間重合反応を行ったと
ころ、この時点における重合体の重量平均分子量は約2
5,000であった。この反応系内にヒドロキノ16.
24gを添加し、同温度でさらに2時間保持した。その
後、この溶液をメタノール中に注いで生成物を沈殿さ
せ、分離、乾燥して、236.6gのポリ(p-tert-ブ
トキシスチレン)を単離した。得られた重合体の重量平
均分子量は約25,000、多分散度は1.20であっ
た。

【0048】合成例4〔同上〕

p-tert-ブトキシスチレン600g、4, 4'-アゾ
ビスイソ酪酸ジメチル3.53g及び4-オキソ-2,
2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ
3.47gを反応器に仕込み、窒素置換した後、130℃
で24時間重合反応を行ったところ、この時点における
重合体の重量平均分子量は約25,000であった。
この反応系内にヒドロキノ21.93gを添加し、13
5℃でさらに15時間保持した。その後、この溶液を
メタノール中に注いで生成物を沈殿させ、分離、乾燥し
て、311.7gのポリ(p-tert-ブトキシスチレン)
を単離した。得られた重合体の重量平均分子量は約2
5,000、多分散度は1.20であった。

【0049】比較合成例1〔同上〕

p-tert-ブトキシスチレン、ベンゾイルパーオキシ
ド及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジ
ニルオキシの量をそれぞれ80g、0.366g及び0.30
7gとした以外は、合成例1と同様に130℃で5
時間の重合反応を行った。この時点における重合体の重
量平均分子量は約6,000であった。その後ヒドロキ
ノンを添加せずに、同温度でさらに2時間保持した。こ
の時点における重合体の重量平均分子量は約14,00
0であった。時間経過により分子量が大きくなってお
り、重合体末端への2, 2, 6, 6-テトラメチル-1
-ピペリジニルオキシの付加及び脱離が可逆的に起こっ
ているものと判断される。

【0050】比較合成例2〔同上〕

p-tert-ブトキシスチレン、4, 4'-アゾビスイ
酪酸ジメチル及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-
ピペリジニルオキシの量をそれぞれ2,700g、15.
87g及び14.01gとした以外は、合成例2と同様に
して、130℃で21時間重合反応を行った。この時点
における重合体の重量平均分子量は、約24,000で
あった。その後、この溶液をメタノール中に注いで生成
物を沈殿させ、分離、乾燥して、1,290gのポリ(p
-tert-ブトキシスチレン)を単離した。得られた重合

体の重量平均分子量は約24,000、多分散度は1.2
2であった。

【0051】比較合成例3〔同上〕

p-tert-ブトキシスチレン、ベンゾイルパーオキシ
ド及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジ
ニルオキシの量をそれぞれ880g、4.03g及び3.38
gとした以外は、合成例3と同様に130℃で8時
間の重合反応を行った。この時点における重合体の重量
平均分子量は約25,000であった。その後、この溶
液をメタノール中に注いで生成物を沈殿させ、分離、乾
燥して、283.2gのポリ(p-tert-ブトキシスチ
レン)を単離した。得られた重合体の重量平均分子量は約
25,000、多分散度は1.20であった。

【0052】合成例5〔tert-ブチル基の脱離〕

合成例3で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチ
レン)110gを2-プロパノール550gに加えて溶解
させた後、70℃で少量の濃塩酸を添加して16時間攪
拌し、次に溶液を水中に注いで生成物を沈殿させ、分離
した。得られた粗結晶を酢酸エチルに溶解し、イオン交
換水を加えて分液し、洗浄した。溶媒を留去して濃縮し
た後、アセトンを加え、この溶液をイオン交換水に注い
で生成物を沈殿させ、分離、乾燥することにより、ポリ
(p-ヒドロキシスチレン)72gを得た。

【0053】合成例6〔1-エトキシエチル化〕

合成例5で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン)3
6gとp-トルエンスルホン酸1水和物0.017gを
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート18
0gに溶解し、そこへエチルビニルエーテル10.2gを
滴下した。25℃で3時間攪拌後、メチルイソブチルケ
トン及びイオン交換水を加えて、分液した。得られた有
機層をイオン交換水と混合し、分液する操作を3回行っ
て洗浄した。この有機層から溶媒を留去して濃縮した
後、プロピレングリコールモノメチルアセートを加え
てさらに溶媒を留去することにより溶媒置換し、水酸基
が部分的に1-エトキシエチルエーテル化されたポリ
(p-ヒドロキシスチレン)の溶液134gを得た。

【0054】この樹脂溶液の固形分濃度を加熱質量減量
法により求めたところ、30.7%であった。また、樹脂
中の1-エトキシエチル化率(水酸基及び1-エトキシ
エトキシ基の合計に対する1-エトキシエトキシ基の割
合)をNMR測定により求めたところ、48.0%であっ
た。

【0055】合成例7〔同上〕

エチルビニルエーテルの量を6.5gとした以外は、合成
例6と同様の操作を行い、水酸基が部分的に1-エトキ
シエチルエーテル化されたポリ(p-ヒドロキシスチ
レン)の溶液142gを得た。この樹脂溶液の固形分濃度
を加熱質量減量法により求めたところ、26.4%であっ
た。また、樹脂中の1-エトキシエチル化率をNMR測
定により求めたところ、30.5%であった。

【0056】比較合成例4〔tert-ブチル基の脱離〕
比較合成例3で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン)75.2gを2-プロパノール376gに加えて溶解させ、以後合成例5と同様の操作を行って、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)50gを得た。

【0057】比較合成例5〔1-エトキシエチル化〕
比較合成例4で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン)25gを用い、エチルビニルエーテルの量を7.5gに変更した以外は、合成例6と同様の操作を行って、水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化されたポリ(p-ヒドロキシスチレン)の溶液98.3gを得た。この樹脂溶液の固形分濃度を加熱質量減量法により求めたところ、29.9%であった。また、樹脂中の1-エトキシエチル化率をNMR測定により求めたところ、40.0%であった。

【0058】合成例8〔tert-ブチル基の脱離〕
合成例2で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン)120.9gを2-プロパノール605gに加えて溶解させた後、65℃で少量の濃塩酸を添加して5時間攪拌し、次に溶液を水中に注いで生成物を沈殿させ、分離した。得られた粗結晶を酢酸エチルに溶解し、イオン交換水を加えて分液し、洗浄した。溶媒を留去して濃縮した後、アセトンを加え、この溶液をイオン交換水に注いで生成物を沈殿させ、分離、乾燥することにより、部分的にtert-ブトキシ基が残存したポリ(p-ヒドロキシスチレン)81.1gを得た。この樹脂のtert-ブトキシ化率をNMR測定により求めたところ、p-tert-ブトキシスチレン単位が9.8%、残りがp-ヒドロキシスチレン単位であった。

【0059】合成例9〔1-エトキシエチル化〕
合成例8で得られた樹脂28gとp-トルエンスルホン酸1水和物0.013gをメチルイソブチルケトン150gに溶解し、そこへエチルビニルエーテル6.4gを滴下した。25℃で3時間攪拌後、イオン交換水を加えて分液した。得られた有機層をイオン交換水と混合し、分液する操作を3回行って洗浄した。この有機層から溶媒を留去して濃縮した後、プロピレングリコールモノメチルアセテートを加えてさらに溶媒を留去することにより溶媒置換し、樹脂溶液107gを得た。

【0060】この溶液の固形分濃度を加熱質量減量法により求めたところ、29.4%であった。また、樹脂中の1-エトキシエチル化率(水酸基、tert-ブトキシ基及び1-エトキシエトキシ基の合計に対する1-エトキシエトキシ基の割合)をNMR測定により求めたところ、35.5%であった。したがってこの樹脂は、p-tert-ブトキシスチレン単位が9.8モル%、p-1-エトキシエトキシスチレン単位が35.5モル%、残りがp-ヒドロキシスチレン単位からなるものである。

【0061】合成例10〔同上〕

エチルビニルエーテルの量を3.7gとした以外は、合成例9と同様の操作を行って、樹脂溶液78gを得た。この溶液の固形分濃度を加熱質量減量法により求めたところ、37.2%であった。また樹脂中の1-エトキシエチル化率をNMR測定により求めたところ、18.5%であった。したがってこの樹脂は、p-tert-ブトキシスチレン単位が9.8モル%、p-1-エトキシエトキシスチレン単位が18.5モル%、残りがp-ヒドロキシスチレン単位からなるものである。

10 【0062】比較合成例6〔tert-ブチル基の脱離〕
比較合成例2で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン)1,290gを2-プロパノール6,450gに加えて溶解させた後、65℃で少量の濃塩酸を添加して7時間攪拌し、溶液を水中に注いで沈殿させ、分離した。以後、合成例8と同様の後処理を施して、部分的にtert-ブトキシ基が残存したポリ(p-ヒドロキシスチレン)832gを得た。この樹脂のtert-ブトキシ化率をNMR測定により求めたところ、p-tert-ブトキシスチレン単位が9.8%、残りがp-ヒドロキシスチレン単位であった。

20 【0063】比較合成例7〔1-エトキシエチル化〕
比較合成例6で得られた樹脂414.6gを用い、エチルビニルエーテルの量を90.4gに変更した以外は、合成例9と同様の操作を行い、樹脂溶液1,628gを得た。この樹脂溶液の固形分濃度を加熱質量減量法により求めたところ、30.6%であった。また、樹脂中の1-エトキシエチル化率をNMR測定により求めたところ、30.6%であった。したがってこの樹脂は、p-tert-ブトキシスチレン単位が9.8モル%、p-1-エトキシエトキシスチレン単位が30.6モル%、残りがp-ヒドロキシスチレン単位からなるものである。

30 【0064】比較合成例8〔同上〕
比較合成例6で得られた樹脂414.6gを用い、エチルビニルエーテルの量を54.4gに変更した以外は、合成例9と同様の操作を行い、樹脂溶液1,530gを得た。この樹脂溶液の固形分濃度を加熱質量減量法により求めたところ、31.8%であった。また、樹脂中の1-エトキシエチル化率をNMR測定により求めたところ、14.9%であった。したがってこの樹脂は、p-tert-ブトキシスチレン単位が9.8モル%、p-1-エトキシエトキシスチレン単位が14.9モル%、残りがp-ヒドロキシスチレン単位からなるものである。

【0065】適用例1
合成例6及び7で得られた樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、樹脂の1-エトキシエチル化率が40%となるように調合したうえで、以下の各成分を混合して溶解し、フッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液とした。

【0066】

樹脂成分：上記のとおり調合した樹脂（固形分量）	13.5 部
酸発生剤：ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン	0.5 部
けん化剤：ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 部
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド	0.01 部
保水剤：ポリプロピレングリコール	0.135部
（和光純薬工業（株）製、メーカー表示のMw 1,000）	
溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	80 部
（樹脂溶液からの持ち込み分を含む）	

【0067】常法により洗浄したシリコンウェハーに、スピナーを用いて上記レジスト液を回転塗布し、次にこのシリコンウェハーをホットプレート上に於て90℃で90秒間プリベークして、膜厚が0.52μmのレジスト膜を形成させた。プリベーク後の塗膜に、パターンを有するクロウマスクを介して、露光波長248nmのKrFエキシマレーザーステッパ（株）ニコン製の“NSR-2205 EX12B”、NA=0.55、σ=0.8を用い、露光量を段階的に変化させて露光した。露光後のウェハーを、ホットプレート上に於て105℃で90秒間加熱した。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%水溶液で現像して、ポジ型パターンを得た。得られたポジ型パターンについて、以下のようにして評価し、それぞれの結果を表1に示した。

【0068】感度：0.25μmラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡で観察し、ベストフ

ォーカスにおけるラインアンドスペースパターンが1：1になる露光量（実効感度）で表示した。

【0069】解像度：実効感度の露光量において膜減りなく分離する最小のラインアンドスペースの幅を走査型電子顕微鏡で測定した。

【0070】比較例1

樹脂成分を、比較合成例5で得られた1-エトキシエチル化率が40%の樹脂に変えた以外は、適用例1と同様の実験を行った。結果を表1に示す。

【0071】適用例2

合成例9及び10で得られた樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、樹脂の1-エトキシエチル化率が22%となるように調合したうえで、以下の各成分を混合溶解し、フッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液とした。

【0072】

樹脂成分：上記のとおり調合した樹脂（固形分量）	13.5 部
酸発生剤：ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン	0.5 部
けん化剤：トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン	0.01 部
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド	0.01 部
保水剤：ポリプロピレングリコール	0.135部
（和光純薬工業（株）製、メーカー表示のMw 1,000）	
溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	80 部
（樹脂溶液からの持ち込み分を含む）	

【0073】このレジスト液を適用例1と同様にしてシリコンウェハーに回転塗布し、プリベークの温度を100℃、露光後ベークの温度を110℃とした以外は、適用例1と同様に処理し、同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0074】比較例2

樹脂成分を、比較合成例7及び8で得られた樹脂のプロ

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液から樹脂の1-エトキシエチル化率が22%となるように調合したものに変えた以外は、適用例2と同様の実験を行った。結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

原 料 樹 脂				感度 (mJ/cm ²)	解像度 2) (μm)	
合成例	ε-ブトキシ 化率	1-エトキシ 化率	末端のフッ素 カルボキシ作用剤			
適用例 1	合成例 6 及び 7	—	40 %	除去済み	58	0.18
比較例 1	比較合成例	—	40 %	未除去	92	0.18

適用例 2	合成例 9 及び 10	9.8 %	22 %	除去済み	24	0.20
比較例 2	比較合成例 7 及び 8	9.8 %	22 %	未除去	52	0.20

【0076】表 1 に示すとおり、安定フリーラジカル作用剤である 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシを本発明に従って重合末端から除去した狭分散性重合体を用いた適用例 1 及び 2 では、比較例に比べて感度が著しく向上する。また、比較例 1 及び 2 では、パターントップに丸みが観察されたのに対し、適用例 1 及び 2 では、パターントップの平坦部が明瞭に観察された。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、いわゆるリビングラジカル重合に用いた安定フリーラジカル作用剤が重合体末端に残存していない狭分散性ポリスチレン類が製造できる。また本発明の方法によれば、分子量を任意に制御す

ることができるので、用途に合った物性を有するポリスチレン類を製造することができる。そして、このポリスチレン類の官能基を適宜修飾することにより、安定フリーラジカル作用剤が結合しておらず、レジスト用の樹脂として好適な狭分散性のポリ（p-ヒドロキシスチレン）系共重合体が製造できる。この共重合体は、分子量分布が狭いので、高解像度のレジスト材料用樹脂としての要求特性を満たし、また、重合体末端に安定フリーラジカル作用剤が結合していないので、化学増幅作用を阻害せず、特に化学増幅型レジストの樹脂として好適である。したがって、この共重合体を樹脂成分とした化学増幅型レジストは、感度及び解像度に優れ、高精度の微細なレジストパターンを与える。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA09 AB16 AC08
BE00 BJ10 CB16 CB17 CB41
CB42 CB51 CB55 CB56 CC03
CC20
4J011 AA05 NA02 NA05 NB02
4J100 AB07P BA04H BA04P BC53H
CA01 CA31 DA05 FA03 FA06
HA08 HA55 HB25 HB26 HC10
HC13 HC54 HC69 HC71 JA37

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026535

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl. C08F 12/22

C08F 2/38

C08F 6/00

C08F 8/00

G03F 7/039

(21)Application number : 10-194618

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

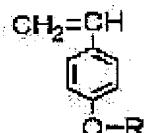
(22)Date of filing : 09.07.1998

(72)Inventor : TERAOKA TAKAKIYO

(54) PRODUCTION OF NARROWLY DISTRIBUTED POLYMER, NARROWLY DISTRIBUTED POLYMER
AND ITS APPLICATION TO RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a narrowly distributed polystyrene polymer suitable as a resin material for resist and to obtain a chemical amplification-type positive resist composition having excellent sensitivity and resolution by using the narrowly distributed polystyrene polymer.



SOLUTION: A styrene derivative of the formula (R is a 1-12C alkyl or a 1-12C alkanoyl) is subjected to radical polymerization in a living state in the presence of a free-radical initiator and a nitrogen-containing stable free-radical active agent, a terminator is added after the polymerization have proceeded until the objective molecular weight, and the free-radical active agent bound to the polymer terminal is removed with the result that the objective narrowly distributed polystyrene is obtained. In the obtained polystyrene, the group corresponding to the R is removed to convert

the OR part to a hydroxy group, and the hydroxy group is partly protected with an unstable group against an acid, and as a result, a copolymer having a p-hydroxystyrene unit and the unit which is formed by protecting

the hydroxy group of the p-hydroxystyrene unit with the unstable group against an acid is obtained. A positive-type resist composition having the copolymer as a resin component is also provided.

* NOTICES *

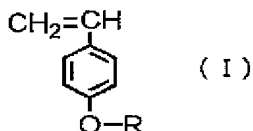
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

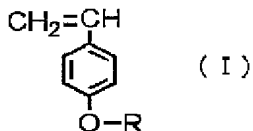
[Claim 1]Lower type (I)



A styrene derivative shown by (R expresses alkyl with 1-12 carbon atoms, or alkanoyl of the total carbon atomic numbers 1-12 among a formula) Under existence of a free radical initiator and a nitrogen-containing stable free radical agent, A manufacturing method of the narrow dispersive polystyrene removing said stable free radical agent which was made to carry out a radical polymerization in living, added a terminator, and was combined with a polymer terminal after a polymerization progressed to a molecular weight made into the purpose.

[Claim 2]A way according to claim 1 a terminator is hydroquinone.

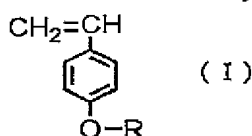
[Claim 3]Lower type (I)



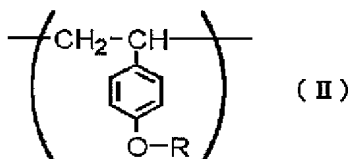
A styrene derivative shown by (R expresses alkyl with 1-12 carbon atoms, or alkanoyl of the total carbon atomic numbers 1-12 among a formula) Under existence of a free radical initiator and a nitrogen-containing stable free radical agent, After a polymerization progresses to a molecular weight which carries out a radical polymerization in living and which is made into the purpose, Said stable free radical agent which added a terminator and was combined with a polymer terminal is removed, Subsequently, a manufacturing method of a narrow dispersive copolymer characterized by protecting this hydroxyl group selectively by an unstable basis in acid after using a portion of -O-R which desorbs at least a part of basis equivalent to -R in the

polystyrene obtained, and is equivalent to it as a hydroxyl group.

[Claim 4] Lower type (I)



It is obtained by carrying out the radical polymerization of the styrene derivative shown by (R expresses alkyl with 1-12 carbon atoms, or alkanoyl of the total carbon atomic numbers 1-12 among a formula) in living under existence of a free radical initiator and a nitrogen-containing stable free radical agent, and is lower type (II) substantially.



It consists of a structural unit shown by (the inside of a formula and R are as having given the definition previously), Narrow dispersive polystyrene, wherein a stable free radical agent which weight average molecular weight is in the range of 3,000-100,000, and polydispersed degree is in the range of 1.1-1.5, and was used for a polymerization has not combined with a polymer terminal substantially

[Claim 5] The polystyrene according to claim 4 which is poly (p-tert-butoxystyrene)

[Claim 6] A narrow dispersive copolymer which desorbs at least a part of basis equivalent to -R in the narrow dispersive polystyrene according to claim 4 or 5, uses a portion of -O-R equivalent to it as a hydroxyl group, protects this hydroxyl group selectively by an unstable basis in acid, and is characterized by things.

[Claim 7] The copolymer according to claim 6 in which an unstable basis is chosen as acid which protects a hydroxyl group from 2-residue of tert-butoxycarbonyl, tert-butoxy carbonylmethyl, 1-alkoxy alkyl, and annular saturation ether.

[Claim 8] The copolymer according to claim 6 or 7 which comprises the p-hydroxystyrene unit remainder which is not protected 10-50 mol of p-hydroxystyrene unit% from which a hydroxyl group was protected by acid by an unstable basis 0-30 mol of styrene unit% which has basis-O-R at least in p-.

[Claim 9] Resin for resist which consists of the copolymer according to any one of claims 6 to 8.

[Claim 10] (A) Although the narrow dispersive copolymer according to any one of claims 6 to 8 is contained and it is insoluble or refractory to alkali with itself, an operation of acid -- alkali -- resin which becomes melttable, (B) acid acid generator, and (C) -- a chemical amplification type positive resist composition containing an organic solvent which dissolves these.

[Claim 11] The constituent according to claim 10 which furthermore contains an organic base compound.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to application in the resinous principle of resist or the manufacturing method of a narrow dispersive polymer useful as the raw material, the narrow dispersive polymer obtained by it, and the resist field of that.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the pattern formation of a quarter micron is required with high integration of an integrated circuit. The excimer laser lithography which enables manufacture of 64M DRAM and 256M DRAM attracts attention to this demand. As resist suitable for this excimer laser lithography process, the so-called adoption of the chemical amplification type resist using an acid catalyst and the chemical amplification effect is progressing. Chemical amplification type resist changes the solubility over the alkali-developing solution of an irradiation part by the reaction which makes a catalyst the acid by which it was generated from the acid generator in the irradiation part of radiation.

The pattern of a positive type or a negative mold is given by this.

[0003]Thus, although chemical amplification type resist is used for the purpose of formation of a detailed pattern, much more minuteness making is called for. In order to raise the resolution of a resist material so that a more detailed pattern can form, It is known that it is effective to narrow molecular weight distribution of the resin to be used, namely, to make small polydispersed degree (M_w/M_n) which is a ratio of weight average molecular weight (M_w) and a number average molecular weight (M_n), and to make it narrow dispersion. And the styrene derivative attracts attention as polymers in which control of a molecular weight is comparatively easy, and especially, since it excels in development-proof nature or plasma-proof nature, resin of a poly (hydroxystyrene) system attracts attention as promising polymer for resist materials, and is examined.

[0004](The method by anionic polymerization, for example, publication number, in order to narrow molecular weight distribution of the poly (hydroxystyrene) system resin used for a resist material The method by anion living polymerization which is indicated in the 6 No. -32839 gazette is known.) However, an anionic polymerization method has severe polymerization conditions, such as being under the anoxia atmosphere in inactive gas and a vacuum etc., needing the state where moisture does not exist, and needing an initiator dangerous to the handling like an organic metallic compound.

A manufacturing cost is disadvantageous compared with a radical polymerization.

[0005] On the other hand, it is publication number. 6-199916 in an item gazette. The free radical polymerizing method for obtaining the narrow styrene system polymer of molecular weight distribution is proposed by mixing a free radical initiator and the stable free radical agent of a nitroxide system with a polymerization nature monomer compound, and heating at 100-160 **. In this method, a growth end is protected because a stable free radical agent adds to the growth end of polymers reversibly, and a polymerization advances, maintaining living nature.

[0006]

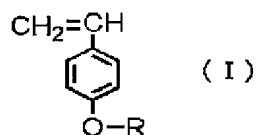
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In what is called above living-radical-polymerization methods, if temperature is lowered unlike the usual radical polymerization method, a stable free radical agent will stop desorbing from a growth end, and a polymerization will stop. Therefore, in the styrene system polymer obtained by this method, a stable free radical agent will join together and remain in that end. When the resin which embellished with the unstable basis in acid the poly (hydroxystyrene) hydroxyl group obtained for the stable free radical agent which remains in this polymer terminal was used for chemical amplification type resist, the chemical amplification operation was checked and there was a problem that sensitivity fell.

[0007] Under these circumstances, the purpose of this invention is to manufacture and provide the narrow dispersive polystyrene which fills the military requirement as resin for resist. Another purpose of this invention is to provide the chemical amplification type positive resist composition excellent in sensitivity and resolution using the narrow polystyrene of the molecular weight distribution acquired in this way.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained. That is, this invention is lower type (I).

[0009]



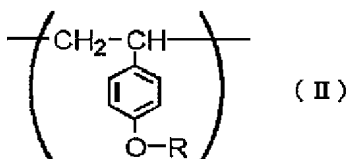
[0010] A styrene derivative shown by (R expresses alkyl with 1-12 carbon atoms, or alkanoyl of the total carbon atomic numbers 1-12 among a formula) Under existence of a free radical initiator and a nitrogen-containing stable free radical agent, A method of manufacturing narrow dispersive polystyrene is provided by carrying out a radical polymerization in living, and removing said stable free radical agent which added a terminator and was combined with a polymer terminal, after a polymerization progresses to a molecular weight made into the purpose.

[0011] In chemical amplification type resist, formal resin which generally protected selectively a hydroxyl group of the polystyrene which has a hydroxyl group by an unstable basis in acid is used. Then, at least a part of basis equivalent to -R in the narrow dispersive polystyrene produced by performing this invention above again is desorbed, By protecting the hydroxyl group selectively by an unstable basis in acid, after using a portion of -O-R equivalent to it as a hydroxyl group, A method of manufacturing a narrow dispersive copolymer which has a styrene unit which has p-hydroxystyrene unit from which p-hydroxystyrene unit and a hydroxyl group were protected by acid by an unstable basis, and has basis-O-R at least in p- further by a

case is also provided.

[0012]According to this invention, it is obtained by the above-mentioned primary method, and is lower type (II) substantially.

[0013]



[0014]It consists of a structural unit shown by (the inside of a formula and R are as having given the definition previously), Weight average molecular weight is in the range of 3,000–100,000, and polydispersed degree is in the range of 1.1–1.5, And it is provided by the narrow dispersive polystyrene which a stable free radical agent used for a polymerization has not combined with a polymer terminal substantially, and further, At least a part of basis equivalent to –R in these narrow dispersive polystyrene is desorbed, a portion of –O–R equivalent to it is used as a hydroxyl group, and a narrow dispersive copolymer which protects that hydroxyl group selectively by an unstable basis in acid is also provided.

[0015]This invention is turned also to use to resin for resist of the above-mentioned narrow dispersive copolymer, and also provides again a chemical amplification type positive resist composition which contains the following three ingredients indispensable.

[0016](A) although said narrow dispersive copolymer is contained and it is insoluble or refractory to alkali with itself — an operation of acid — alkali — resin which becomes meltable, (B) acid acid generator, and (C) — an organic solvent which dissolves these.

[0017]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail. In this invention, narrow dispersive polystyrene is manufactured by carrying out the radical polymerization of the styrene derivative shown by said formula (I) in living under existence of a free radical initiator and a nitrogen-containing stable free radical agent. In formula (I) showing the styrene derivative monomer used as a polymerization raw material, R is alkyl with 1–12 carbon atoms, or alkanoyl of the total carbon atomic numbers 1–12. As for the alkyl expressed with R, although three or more cases of the number of carbon atoms may branch [the straight chain or], it is advantageous that it is the alkyl which that it is the alkyl in which three [with a number of carbon atoms] or more also of them branched especially combines with the oxygen atom in a formula with the 4th class carbon also in the above-mentioned definition. As suitable alkyl, isopropyl, sec-butyl, tert-butyl, tert-amyl, tert-octyl, etc. can be mentioned. In the case of four or more total carbon atomic numbers, the alkanoyl expressed with R may also branch also by the straight chain. Acetyl, propanolyl, etc. can be mentioned as concrete alkanoyl. As R, tert-butyl is especially preferred.

[0018]The styrene derivative shown by formula (I) polymerizes under existence of a free radical initiator and a nitrogen-containing stable free radical agent. Decompose, and the free radical initiator used here should just be a free radical a compound to produce, and specifically, A peroxide like benzoyl peroxide, tert-butylhydronalium peroxide, and di-tert-butyl peroxide, 2,2'-azobis isobutyronitrile, an azo compound like 2,2'-azobis isobutyrate dimethyl, etc. can be used.

[0019]The nitrogen-containing stable free radical agent used together with a free radical initiator is a compound which contains a nitrogen atom in intramolecular and exists stably in the form of a free radical. Thus, what became radical in the portion of other atoms specifically combined with what became radical in the nitrogen atom portion, or a nitrogen atom as a free radical which exists stably, and the hydra JINIRU radical and nitroxide radical which are more specifically equivalent to a following formula, respectively are mentioned.

[0020]



[0021]For example, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy (commercial item name "TEMPO"), The 4-amino- 2, 2, and 6, 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy, The 4-hydroxy- 2, 2, and 6, 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy, The 4-oxo 2, 2, and 6, 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy, 4,4-dimethyl- 1,3-oxazoline 3-yloxy, 2,2,5,5-tetramethyl 1-pyrrolidinyl oxy, Phenyltert-butyl Nitroxide and di-tert-butyl The nitroxide like nitroxide, 2,2-JI (4-tert-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl, etc. can use it as a stable free radical agent.

[0022]In polymerizing the styrene derivative of formula (I), it is preferred to use so that the mole ratio of a stable free radical agent / free radical initiator may serve as the range of 0.7-2.0, and it is still more preferred to make it the mole ratio serve as the range of 1.0-1.5.

[0023]The styrene derivative of said formula (I) is polymerized under existence of such a free radical initiator and a nitrogen-containing stable free radical agent. By making a free radical initiator and a stable free radical agent exist, A free radical initiator adds to the styrene derivative of formula (I) first, and a growth chain can be done, Furthermore a stable free radical agent adds there, and although it is temporary in the chain, it is stopped reversibly, and a radical polymerization will advance on what is called a living target as growth of a chain progresses, when the added stable free radical agent ****s again. The various publicly known polymerizing methods, for example, mass polymerization, solution polymerization, suspension polymerization, an emulsion polymerization, etc. can perform a polymerization. Generally polymerization temperature is chosen from the range of about 100-180 **, and the range which is about 110-140 ** preferably. Although reaction time changes also with the degrees of polymerization or molecular weights which are made into the purpose, generally it is about 5 to 50 hours. If mass polymerization is performed using it when the styrene derivative of formula (I) is a fluid, and it is p-tert-butoxystyrene, for example, it will be obtained after the polymer after a reaction has melted into the styrene derivative of a raw material.

[0024]In this invention, a polymerization reaction is performed as mentioned above, and after a polymerization progresses to the molecular weight made into the purpose, the free radical agent which added the terminator and was combined with the polymer terminal is removed. The terminator used here can be known as a stop agent of the usual radical polymerization, and can mention the compound of a hydroquinone system, etc. Specifically, hydroquinone, 2-tert-butylhydroquinone, etc. are mentioned. To the stable free radical agent used for the polymerization, a terminator is a twice as many 0.5-20-mol range as this preferably, is a twice as many 5-15-mol range as this still more preferably, and is added by the polymerization system which is going to stop a reaction.

[0025]Although a polymerization reaction is stopped by addition of this terminator, the stable free radical

agent which added to the polymer terminal reversibly on the occasion of living radical polymerization, and was participating in growth of the polymer ***** everlastingly by addition of this terminator, and a polymerization reaction stops. Under the present circumstances, it is preferred to add a terminator, maintaining at the temperature near polymerization temperature, since the polymerization reaction stopped even if it did not add a terminator, but it will become difficult for the stable free radical agent added to the polymer terminal to ***** if temperature was low. While the appending rate of a monomer is low, a stable free radical agent ***** promptly by addition of a terminator, but if the inversion rate of a monomer increases, desorption of a stable free radical agent will take a certain amount of time. So, in order to ensure desorption of a stable free radical agent, it is near temperature when near polymerization temperature, especially a terminator are added, and it is advantageous to hold for about further 0.2 to 20 hours. Then, for example, proper post-processing operation of filling a suitable poor solvent with a reaction mass, and settling output etc. can be performed, and it can isolate in polystyrene. The polystyrene obtained consists of a structural unit of said formula (II) substantially.

[0026] Thus, by addition of living a radical polymerization and a subsequent terminator, the narrow polystyrene (narrow dispersion) of molecular weight distribution can be obtained by simple operation. The polydispersed degree (M_w/M_n) of the polystyrene obtained is usually in the range of 1.1–1.5. By choosing the conditions of a polymerization reaction, the molecular weight of the polystyrene obtained is controllable suitably adjusting the mole ratio of the free radical initiator to the styrene derivative of formula (I), or by adjusting reaction time, for example. Usually, the polystyrene of the range whose weight average molecular weight (M_w) is 3,000 to about 100,000 is obtained.

[0027] In order to consider it as resin for resist, a part or all of a basis equivalent to $-R$ in said formula (II) is desorbed from the polystyrene obtained in this way, and after using the portion of $-O-R$ equivalent to it as a hydroxyl group, the hydroxyl group is selectively protected by an unstable basis in acid. Method, for example, said publication number, that the operation from which a part or all of a basis equivalent to $-R$ in formula (II) is desorbed is publicly known according to the method of a statement, it can carry out to the 6 No. -32839 gazette. After dissolving the above-mentioned polystyrene in a suitable solvent, by adding and processing acid, the basis equivalent to $-R$ in formula (II) can be desorbed, and, specifically, the portion of corresponding $-O-R$ can be used as a hydroxyl group. As a solvent, 2-propanol, dioxane, acetone, acetonitrile, toluene, etc. are independent, respectively, or combine two or more sorts, for example, and it is used. If it is a solvent mixed with water, it can also use in the form of a partially aromatic solvent with water. As acid, chloride, hydrobromic acid, *p*-toluenesulfonic acid, etc. are used, for example.

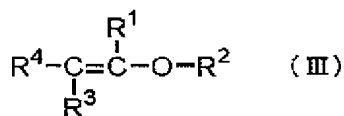
[0028] Even when leaving a part of basis equivalent to $-O-R$ in formula (I) here, it is preferred that the unit containing this basis uses less than 30 mol % of the whole polymer. When it says from the field of resist performance and especially R is *tert*-butyl, it is preferred to make it a *p*-*tert*-butoxy styrene unit remain in the 5–20-mol% of range of the whole polymer. -The survival rate of the basis equivalent to $O-R$ can be adjusted by controlling the time of the above-mentioned elimination reaction. Namely, in the above-mentioned elimination reaction, ask for the abundance of the basis which is equivalent to $-O-R$ for every predetermined reaction time by nuclear magnetic resonance (NMR) measurement, and the survival rate of the basis equivalent to $-O-R$ to reaction time is plotted, -The polymer in which the basis which is equivalent to $-O-R$ at a target rate remained can be obtained by predicting reaction time until the rate of

the basis equivalent to O-R reaches the target value, and terminating an elimination reaction with the time of reaching at the time.

[0029] Thus, although alkyl-ether-izing or the polymer formed into alkane acid ester is obtained, a part of narrow poly (hydroxystyrene) of molecular weight distribution or its hydroxyl group, It becomes suitable resin for resist by protecting the hydroxyl group of this polymer selectively by the still more unstable basis in acid. In itself, to alkali, although the resin which serves as a subject of a chemical amplification type positive resist composition is insolubility or poor solubility, it causes a chemical change by operation of acid, and serves as alkali solubility. It becomes resin which carries out such work by having dissolution deterrence ability to an alkali developing solution, and protecting some phenolic hydroxyl groups of the polymer obtained by the above-mentioned living radical polymerization and a subsequent elimination reaction by an unstable basis against acid.

[0030] Although it has dissolution deterrence ability to the alkali developing solution introduced here, unstable bases can be various publicly known protective groups to acid. For example, tert-butoxycarbonyl and tert-butoxy carbonylmethyl, 1-ethoxyethyl, 1-methoxy ethyl, 1-propoxyethyl, 1-isopropoxy ethyl, 1-tert-butoxyethyl, 1-isobutoxyethyl, 1-butoxyethyl, 1-pentyloxyethyl, 1-cyclopentyloxyethyl, 1-hexyloxyethyl, 1-cyclo hexyloxyethyl, 1-heptyloxyethyl, 1-cycloheptyloxyethyl, 1-methoxy propyl, and a 1-alkoxyalkyl group like a 1-methoxy-1-methylethyl, Tetrahydro 2-pyranyl, 6-methoxy tetrahydro 2-pyranyl, 6-ethoxy tetrahydro 2-pyranyl, a tetrahydro 2-furil, 2-residue of annular saturation ether like a 5-methoxy tetrahydro 2-furil and a 5-ethoxy tetrahydro 2-furil, etc. will be mentioned, and these bases will replace by hydrogen of a phenolic hydroxyl group. Also in these protective groups, 1-alkoxyalkyl group especially has the basis which forms the so-called combination of an acetal type between the oxygen atoms of a phenolic hydroxyl group, i.e., 1-alkoxyalkyl group, and preferred 2-residue of annular saturation ether.

[0031] An unstable basis is introduced into such acid by the publicly known protective group introduction reaction. For example, by being able to replace hydrogen of a hydroxyl group portion by tert-butoxycarbonyl, and making chloroacetic acid tert-butyl react by making 2 di-tert-butyl carbonate react, Hydrogen of a hydroxyl group portion can be replaced by tert-butoxy carbonylmethyl. Lower type (III) [0032]



[0033] (R¹ among a formula alkyl with hydrogen or 1-4 carbon atoms) [express and] R² expresses alkyl with 1-6 carbon atoms, or cycloalkyl with 5-7 carbon atoms, . [whether R³ and R⁴ express alkyl with hydrogen or 1-3 carbon atoms mutually-independent, and] or — R² and R³ become together, form an alkylene chain, and this alkylene chain is replaced by ARUKOKISHI with 1-4 carbon atoms — **** — by making the unsaturation ether compound shown react, Hydrogen of a hydroxyl group portion can be replaced by 1-alkoxyalkyl group or 2-residue of annular saturation ether.

[0034] In introducing these protective groups into the phenolic hydroxyl group of said resin, it is preferred to make it become 10 to 50% of range generally comparatively (protective group introduction rate) on the basis of the hydroxyl group before protective group introduction and the sum total of basis-O-R of that by which hydrogen of the hydroxyl group was replaced by the protective group. That is, it is preferred to make it

p-hydroxystyrene unit protected by acid by the unstable basis exist in the 10–50–mol% of range of the whole resin.

[0035] Thus, resin of a narrow dispersive poly (p-hydroxystyrene) system is obtained suitably as a resinous principle of a chemical amplification type positive resist by leaving the styrene derivative of formula (I) and performing a living-radical-polymerization reaction, a termination reaction, an elimination reaction, and another protective group introduction reaction. The degree of polymerization of a polymer itself hardly changes by the elimination reaction and the continuing protective group introduction reaction. Although resin of a narrow dispersive poly (p-hydroxystyrene) system produced by making it above is used as a resinous principle in the positive resist composition of this invention, this resinous principle is a range which does not spoil the effect of this invention, and even if it contains resin other than this, it does not interfere.

[0036] This resist composition contains an acid generator and an acid generator here is a compound which generates acid by irradiating with radiation that substance itself or the resist composition containing that substance. Of course, it can also use as a mixture of two or more sorts of compounds. For example, onium salt, an organic halogenated compound, the compound that has a diazomethanedisulfonyl skeleton, a disulfon system compound, an orthoquinone diazido compound, a sulfonic acid system compound, etc. are mentioned. In this invention, the compound which has a diazomethanedisulfonyl skeleton, a disulfon system compound, a sulfonic acid system compound, etc. are preferably used as an acid generator. As a sulfonic acid system compound used as an acid generator, ester of alkyl sulfonic acid, ester of halo alkyl sulfonic acid, ester of aryl sulfone acid, ester of camphor sulfonic acid, etc. can be mentioned. As an alcohol component which constitutes these ester, pyrogallol, 2- or 4-nitrobenzyl alcohol, 2,6-dinitrobenzyl alcohol, an N-hydroxy imide compound, an oxime system compound, etc. are mentioned.

[0037] Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(phenyl sulfonyl)diazomethane, bis(p-tolyl sulfonyl)diazomethane, bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane, etc. are included by the compound which has a diazomethanedisulfonyl skeleton, for example. In a disulfon system compound, it is diphenyl, for example. Disulfon, di-p-tolyl Disulfon, phenyl p-tolyl Disulfon, phenyl p-methoxyphenyl disulfon etc. are included. To a sulfonic acid system compound, for example N-(phenylsulfonyloxy)succinimide, N-(methylsulfonyl oxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(butyl sulfonyloxy) succinimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthalimide, 2-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, 4-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, 2,6-dinitrobenzyl P-toluene sulfonate, 1,2,3-benzenetriyl Tris methanesulfonate, 1-benzoyl-1-phenylmethyl P-toluene sulfonate (common-name benzoin tosylate), 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl P-toluene sulfonate (common-name alpha-methylolbenzoin tosylate), alpha-(p-tolyl sulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, etc. are included.

[0038] It is known that the performance degradation by inactivation of the acid generally accompanied by an organic base compound every length after exposure by adding as a quencher in a chemical amplification type positive resist will be improvable, and it is preferred also in this invention to blend such an organic base compound.

[0039] As an example of the organic base compound used here, Hexylamine, heptyl amine, octyl amine, nonyl amine, Decyl amine, aniline, 2-, 3- or 4-methylaniline, 4-nitroaniline, The 1st class amines like 1-naphthylamine and 2-naphthylamine; Dibutyl amine, Dipentylamine, dihexyl amine, diheptylamine, dioctyl

amine, Dinonyl amine, didecyl amine, N-methylaniline, piperidine, and the secondary amine like diphenylamine; Triethylamine, Trimethylamine, tripropylamine, tributylamine, tripentylamine, Trihexyl amine, triheptyl amine, trioctylamine, TORINO nil amine, Tridecyl amine, methyldibutyl amine, methyl dipentylamine, Methyldihexyl amine, methyldicyclohexylamine, methyl diheptylamine, Methyldioctyl amine, methyldinonyl amine, methyldidecyl amine, ethyldibutyl amine, ethyl dipentylamine, ethyldihexyl amine, ethyl diheptylamine, ethyldioctyl amine, ethyldinonyl amine, ethyldidecyl amine, tris [2-(2-methoxyethoxy) ethyl] Quarternary ammonium salt like amine, tri-isopropanolamine, and tertiary amine; tetrabutylammonium hydroxide like N.N-dimethylaniline; Ethylenediamine, The diamine like a tetramethylenediamine and hexamethylenediamine; the unsaturation cyclic amines like imidazole, pyridine, 4-methylpyridine, 4-methyl imidazole, and a bipyridine are mentioned.

[0040] These organic base compounds are independent, respectively, or two or more kinds can use them, mixing. Especially in this invention, use of tertiary amine and/or quarternary ammonium salt is preferred. In an organic base compound, after prebaking of the resist film formed on the substrate has what does not evaporate at the temperature of prebaking, and a preferred thing which specifically has the not less than 150 °C boiling point so that it may remain in this resist film and an effect may be demonstrated.

[0041] Resinous principles are [75 to 98% of the weight of the range and the acid generator of the desirable composition ratio of a positive resist composition] 0.05 to 20% of the weight of ranges more preferably 50 to 98% of the weight on the basis of the total-solids weight in this constituent. When blending an organic base compound, it is preferred to use in 0.001 to 10% of the weight of the range. The resist composition of this invention can also contain further various kinds of additives commonly used in this field, such as a dissolution retardant, a sensitizer, a color, an adhesive improving agent, and a water retention agent, if needed. In order to generate acid in chemical amplification type resist, existence of moisture is needed, but it can make it generate acid efficiently more to make a little water retention agents, such as a polypropylene glycol, exist. When using these additives, those quantity is the sum totals and is to about 20 % of the weight to the total solid part weight in a constituent.

[0042] The positive resist composition of this invention mixes and dissolves each above-mentioned ingredient in an organic solvent. Under the present circumstances, an organic solvent is used so that total-solids concentration may usually be 10 to 50 % of the weight. This organic solvent dissolves each above-mentioned ingredient, and is just usually used in this field. For example, ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, The glycol ether ester like propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene glycol monoethyl ether acetate. Ethylcellosolve, methyl cellosolve, propylene glycol monomethyl ether, Glycol mono- ether like propylene glycol monoethyl ether and diethylene glycol dimethyl ether Diethers. Ethyl lactate, butyl acetate and ester species like ethyl pyruvate, 2-heptanone, cyclohexanone, the ketone like methyl isobutyl ketone, and the aromatic hydrocarbon like xylene are mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0043] Apply this positive resist composition on bases, such as a silicon wafer, and a resist film is formed, While usually diffusing after that the acid by which it was generated in prebaking, patterning exposure, and an exposure part and desorbing the protective group of resin, a pattern is formed through each process of the development by the post exposition jar bake for carrying out regeneration of the acid, and an alkali developing solution.

[0044]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention still more concretely. Among an example, % and the part showing content thru/or the amount used are a weight reference, as long as there is no special mention. Weight average molecular weight and polydispersed degree are the values which asked for polystyrene as a reference standard by the gel permeation chromatography (GPC), as long as there is no special mention.

[0045] The synthetic example 1 [Poly (p-tert-butoxystyrene) manufacture]

0.154 g of 40 g of p-tert-butoxystyrene, 0.183g of benzoyl peroxide and 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy is taught to a reactor. After carrying out a nitrogen purge, when the polymerization reaction was performed at 130 ** for 5 hours, the weight average molecular weight of the polymer at this time was about 6,000. 1.083 g of hydroquinone was added in this system of reaction, and it held at the temperature for further 1 hour. The weight average molecular weight of the polymer at this time was about 6,000. Since the polymerization has stopped promptly by addition of hydroquinone, the 2, 2, 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy combined with the polymer terminal is judged to be what was removed.

[0046] The synthetic example 2 [Same as the above]

3.23 g of 600 g of p-tert-butoxystyrene, 3.66g of 4,4'-azobisisobutanoic acid dimethyl and 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy is taught to a reactor. After carrying out a nitrogen purge, when the polymerization reaction was performed at 130 ** for 25 hours, the weight average molecular weight of the polymer at this time was about 25,000. 22.74 g of hydroquinone was added in this system of reaction, and it held at the temperature for further 2 hours. Then, it settles [pour out this solution into methanol and] output and dried [dissociated and], and 357.6 g of poly (p-tert-butoxystyrene) was isolated. The weight average molecular weight of the obtained polymer was about 25,000, and polydispersed degree was 1.20.

[0047] The synthetic example 3 [Same as the above]

2.31 g of 600 g of p-tert-butoxystyrene, 2.75g of benzoyl peroxide and 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy is taught to a reactor. After carrying out a nitrogen purge, when the polymerization reaction was performed at 130 ** for 8 hours, the weight average molecular weight of the polymer at this time was about 25,000. 16.24 g of hydroquinone was added in this system of reaction, and it held at the temperature for further 2 hours. Then, it settles [pour out this solution into methanol and] output and dried [dissociated and], and 236.6 g of poly (p-tert-butoxystyrene) was isolated. The weight average molecular weight of the obtained polymer was about 25,000, and polydispersed degree was 1.20.

[0048] The synthetic example 4 [Same as the above]

600 g of p-tert-butoxystyrene, 3.53g of 4,4'-azobisisobutanoic acid dimethyl and the 4-oxo 2, 2, and 6, and 3.47 g of 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy are taught to a reactor. After carrying out a nitrogen purge, when the polymerization reaction was performed at 130 ** for 24 hours, the weight average molecular weight of the polymer at this time was about 25,000. 21.93 g of hydroquinone was added in this system of reaction, and it held at 135 ** for further 15 hours. Then, it settles [pour out this solution into methanol and] output and dried [dissociated and], and 311.7 g of poly (p-tert-butoxystyrene) was isolated. The weight average molecular weight of the obtained polymer was about 25,000, and polydispersed degree was 1.20.

[0049] The example 1 of comparison composition [Same as the above]

The polymerization reaction of 5 hours was performed at 130 ** like the synthetic example 1 except having

set quantity of p-tert-butoxystyrene, benzoyl peroxide and 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy to 80g, 0.366g, and 0.307g, respectively. The weight average molecular weight of the polymer at this time was about 6,000. It held at the temperature for further 2 hours, without adding hydroquinone after that. The weight average molecular weight of the polymer at this time was about 14,000. In accordance with time, the molecular weight is large, and it is judged as that to which addition and desorption of 2, 2 and 6 to polymer terminal, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy have taken place reversibly.

[0050]The example 2 of comparison composition [Same as the above]

The quantity of p-tert-butoxystyrene, 4,4'-azobisisobutanoic acid dimethyl and 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy, respectively 2,700 g, The polymerization reaction was performed at 130 ** like the synthetic example 2 for 21 hours except having been referred to as 15.87g and 14.01g. The weight average molecular weight of the polymer at this time was about 24,000. Then, it settles [pour out this solution into methanol and] output and dried [dissociated and], and 1,290 g of poly (p-tert-butoxystyrene) was isolated. The weight average molecular weight of the obtained polymer was about 24,000, and polydispersed degree was 1.22.

[0051]The example 3 of comparison composition [Same as the above]

The polymerization reaction of 8 hours was performed at 130 ** like the synthetic example 3 except having set quantity of p-tert-butoxystyrene, benzoyl peroxide and 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy to 880g, 4.03g, and 3.38g, respectively. The weight average molecular weight of the polymer at this time was about 25,000. Then, it settles [pour out this solution into methanol and] output and dried [dissociated and], and 283.2 g of poly (p-tert-butoxystyrene) was isolated. The weight average molecular weight of the obtained polymer was about 25,000, and polydispersed degree was 1.20.

[0052]The synthetic example 5 [Desorption of a tert-butyl group]

After adding 110 g of poly (p-tert-butoxystyrene) obtained in the synthetic example 3 to 550 g of 2-propanol and making it dissolve, a small amount of concentrated hydrochloric acid was added at 70 **, and it stirred for 16 hours, and next the solution was poured out underwater, output was settled, and it dissociated. The obtained rough crystal was dissolved in ethyl acetate, and ion exchange water was added, and it separated liquids and washed. After distilling off and condensing a solvent, 72 g of poly (p-hydroxystyrene) was obtained by settling [add acetone, fill ion exchange water with this solution and] output and drying [dissociate and].

[0053]The synthetic example 6 [Formation of 1-ethoxyethyl]

36 g of poly (p-hydroxystyrene) and 0.017 g of p-toluenesulfonic acid monohydrate which were obtained in the synthetic example 5 were dissolved in 180 g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and 10.2 g of ethyl vinyl ether was dropped there. At 25 **, methyl isobutyl ketone and ion exchange water were added after 3-hour churning, and liquids were separated. The obtained organic layer was mixed with ion exchange water, and operation to separate was performed 3 times and washed. After distilling off and condensing a solvent from this organic layer, by adding propylene glycol monomethyl acetate and distilling off a solvent further, solvent substitution was carried out and the poly (p-hydroxystyrene) solution 134g in which 1-ethoxyethyl etherification of the hydroxyl group was carried out selectively was obtained.

[0054]It was 30.7% when asked for the solids concentration of this resin solution by the heating mass reducing-one's weight method. It was 48.0% when asked for the rate of the formation of 1-ethoxyethyl in

resin (a hydroxyl group and 1-ethoxyethoxy basis to the sum total of 1-ethoxyethoxy basis comparatively) by NMR measurement.

[0055]The synthetic example 7 [Same as the above]

Except the quantity of ethyl vinyl ether having been 6.5 g, the same operation as the synthetic example 6 was performed, and the poly (p-hydroxystyrene) solution 142g in which 1-ethoxyethyl etherification of the hydroxyl group was carried out selectively was obtained. It was 26.4% when asked for the solids concentration of this resin solution by the heating mass reducing-one's weight method. It was 30.5% when asked for the rate of the formation of 1-ethoxyethyl in resin by NMR measurement.

[0056]The example 4 of comparison composition [Desorption of a tert-butyl group]

Add 75.2 g of poly (p-tert-butoxystyrene) obtained in the example 3 of comparison composition to 376 g of 2-propanol, it was made to dissolve, the same operation as the synthetic example 5 was performed after that, and 50 g of poly (p-hydroxystyrene) was obtained.

[0057]The example 5 of comparison composition [Formation of 1-ethoxyethyl]

Using 25 g of poly (p-hydroxystyrene) obtained in the example 4 of comparison composition except having changed the quantity of ethyl vinyl ether into 7.5 g, The same operation as the synthetic example 6 was performed, and the poly (p-hydroxystyrene) solution 98.3g in which 1-ethoxyethyl etherification of the hydroxyl group was carried out selectively was obtained. It was 29.9% when asked for the solids concentration of this resin solution by the heating mass reducing-one's weight method. It was 40.0% when asked for the rate of the formation of 1-ethoxyethyl in resin by NMR measurement.

[0058]The synthetic example 8 [Desorption of a tert-butyl group]

After adding 120.9 g of poly (p-tert-butoxystyrene) obtained in the synthetic example 2 to 605 g of 2-propanol and making it dissolve, a small amount of concentrated hydrochloric acid was added at 65 **, and it stirred for 5 hours, and next the solution was poured out underwater, output was settled, and it dissociated. The obtained rough crystal was dissolved in ethyl acetate, and ion exchange water was added, and it separated liquids and washed. After distilling off and condensing a solvent, 81.1 g of poly (p-hydroxystyrene) in which the tert-butoxy group remained selectively was obtained by settling [add acetone, fill ion exchange water with this solution and] output and drying [dissociate and]. When asked for the rate of the formation of tert-butoxy of this resin by NMR measurement, the p-tert-butoxy styrene unit was 9.8%, and the remainder was p-hydroxystyrene unit.

[0059]The synthetic example 9 [Formation of 1-ethoxyethyl]

The resin 28g and 0.013 g of p-toluenesulfonic acid monohydrate which were obtained in the synthetic example 8 were dissolved in 150 g of methyl isobutyl ketone, and 6.4 g of ethyl vinyl ether was dropped there. At 25 **, after 3-hour churning, ion exchange water was added and liquids were separated. The obtained organic layer was mixed with ion exchange water, and operation to separate was performed 3 times and washed. After distilling off and condensing a solvent from this organic layer, by adding propylene glycol monomethyl acetate and distilling off a solvent further, solvent substitution was carried out and the resin solution 107g was obtained.

[0060]It was 29.4% when asked for the solids concentration of this solution by the heating mass reducing-one's weight method. It was 35.5% when asked for the rate of the formation of 1-ethoxyethyl in resin (a hydroxyl group, a tert-butoxy group, and 1-ethoxyethoxy basis to the sum total of 1-ethoxyethoxy

basis comparatively) by NMR measurement. Therefore, as for this resin, in p-1-ethoxyethoxy styrene unit, 35.5-mol % and the remainder consist [a p-tert-butoxy styrene unit] of a p-hydroxystyrene unit 9.8-mol%.

[0061]The synthetic example 10 [Same as the above]

Except the quantity of ethyl vinyl ether having been 3.7 g, the same operation as the synthetic example 9 was performed, and the resin solution 78g was obtained. It was 37.2% when asked for the solids concentration of this solution by the heating mass reducing-one's weight method. It was 18.5% when asked for the rate of the formation of 1-ethoxyethyl in resin by NMR measurement. Therefore, as for this resin, in p-1-ethoxyethoxy styrene unit, 18.5-mol % and the remainder consist [a p-tert-butoxy styrene unit] of a p-hydroxystyrene unit 9.8-mol%.

[0062]The example 6 of comparison composition [Desorption of a tert-butyl group]

After adding 1,290 g of poly (p-tert-butoxystyrene) obtained in the example 2 of comparison composition to 6,450 g of 2-propanol and making it dissolve, a small amount of concentrated hydrochloric acid was added at 65 **, and it stirred for 7 hours, and a solution is poured out underwater, and was settled, and it dissociated. Henceforth, the same post-processing as the synthetic example 8 was performed, and 832 g of poly (p-hydroxystyrene) in which the tert-butoxy group remained selectively was obtained. When asked for the rate of the formation of tert-butoxy of this resin by NMR measurement, the p-tert-butoxy styrene unit was 9.8%, and the remainder was p-hydroxystyrene unit.

[0063]The example 7 of comparison composition [Formation of 1-ethoxyethyl]

Using the resin 414.6g obtained in the example 6 of comparison composition, except having changed the quantity of ethyl vinyl ether into 90.4 g, the same operation as the synthetic example 9 was performed, and the resin solution 1,628g was obtained. It was 30.6% when asked for the solids concentration of this resin solution by the heating mass reducing-one's weight method. It was 30.6% when asked for the rate of the formation of 1-ethoxyethyl in resin by NMR measurement. Therefore, as for this resin, in p-1-ethoxyethoxy styrene unit, 30.6-mol % and the remainder consist [a p-tert-butoxy styrene unit] of a p-hydroxystyrene unit 9.8-mol%.

[0064]The example 8 of comparison composition [Same as the above]

Using the resin 414.6g obtained in the example 6 of comparison composition, except having changed the quantity of ethyl vinyl ether into 54.4 g, the same operation as the synthetic example 9 was performed, and the resin solution 1,530g was obtained. It was 31.8% when asked for the solids concentration of this resin solution by the heating mass reducing-one's weight method. It was 14.9% when asked for the rate of the formation of 1-ethoxyethyl in resin by NMR measurement. Therefore, as for this resin, in p-1-ethoxyethoxy styrene unit, 14.9-mol % and the remainder consist [a p-tert-butoxy styrene unit] of a p-hydroxystyrene unit 9.8-mol%.

[0065]After preparing the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solution of the resin obtained in the examples 6 and 7 of example of application 1 composition so that the rate of the formation of 1-ethoxyethyl of resin might be 40%, each following ingredient was mixed, and it dissolved, it filtered with the filter made of a fluoro-resin, and was considered as resist liquid.

[0066]

resinous principle: -- resin (the amount of solid content) prepared as above-mentioned. 13.5 part acid generator: -- bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane 0.5 part quencher: --

dicyclohexyl methylamine 0.01 part Tetrabutylammonium hydroxide 0.01 part water retention agent : Polypropylene glycol . Copy [0.135] (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Make, Mw 1,000 of Maker Display) solvent : — propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 80 part (a part for carrying in from a resin solution is included)

-----[0067]The spin coater was used for the silicon wafer washed with the conventional method, spin coating of the above-mentioned resist liquid was carried out, then, this silicon wafer was prebaked for 90 seconds at 90 ** on the hot plate, and thickness made the resist film which is 0.52 micrometer form. The chromium mask which has a pattern in the coat after prebaking is passed, and he is a KrF excimer laser stepper with an exposure wavelength of 248 nm. Using [“NSR-2205 EX12B” by NIKON CORP., NA=0.55, sigma=0.8], the light exposure was changed gradually and exposed. The wafer after exposure was heated for 90 seconds at 105 ** on the hot plate. This was developed in the 2.38% solution of tetramethylammonium hydroxide, and the positive type pattern was obtained. About the obtained positive type pattern, it evaluated as follows and each result was shown in Table 1.

[0068]Sensitivity: The section of a 0.25-micrometer line and space pattern was observed with the scanning electron microscope, and the line and space pattern in a best focus displayed with the light exposure (effective sensitivity) set to 1:1.

[0069]Resolution: The width of the minimum line and space separated without film decrease in the light exposure of effective sensitivity was measured with the scanning electron microscope.

[0070]The same experiment as the example 1 of application was conducted except having changed comparative example 1 resinous principle into resin whose rate of the formation of 1-ethoxyethyl obtained in the example 5 of comparison composition is 40%. A result is shown in Table 1.

[0071]After preparing the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solution of the resin obtained in the examples 9 and 10 of example of application 2 composition so that the rate of the formation of 1-ethoxyethyl of resin might be 22%, the mixture solution of each following ingredient was carried out, and it filtered with the filter made of a fluoro-resin, and was considered as resist liquid.

[0072]

----- resinous principle: Resin (the amount of solid content) prepared as above-mentioned 13.5 part acid generator: Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane 0.5 part quencher: Tris [2-(2-methoxyethoxy) ethyl] Amine 0.01 Part tetrabutylammonium hydroxide 0.01 Part water retention agent : Polypropylene glycol 0.135 copy (the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make, Mw 1,000 of a maker display)

solvent : — propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 80 part (a part for carrying in from a resin solution is included)

-----[0073]Spin coating of this resist liquid was carried out to the silicon wafer like the example 1 of application, except the temperature of 100 ** and after-exposure bake having been 110 **, the temperature of prebaking was processed like the example 1 of application, and the same method estimated it. A result is shown in Table 1.

[0074]The same experiment as the example 2 of application was conducted except having changed comparative example 2 resinous principle into what was prepared so that the rate of the formation of 1-ethoxyethyl of resin might be 22% from the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solution of the

resin obtained in the examples 7 and 8 of comparison composition. A result is shown in Table 1.

[0075]

[Table 1]

field (micrometer) Charge Tree Fat sensitivity Resolution Freelancer
(mJ/cm²) of a synthetic example t-butoxy 1-ethoxy end

A **** ethylation rate radical agent. ----- Example of application 1 Synthetic example - Finishing [40% removal] 58 0.18 6 and example of 7 comparative-example 1 comparison composition - 40 % un-removing. 92 0.185. ----- Example of application 2 Synthetic example Finishing [9.8 % 22 % removal] 24 0.20 9 and example of 10 comparative-example 2 comparison composition 9.8 % 22 % un-removing. 52 0.20 7 and

8-----[0076]In the examples 1 and 2 of application using the narrow dispersive polymer which removed 2, 2, 6, and 6-tetramethyl 1-piperidinyloxy which is a stable free radical agent from the polymerization end according to this invention, sensitivity improves remarkably compared with a comparative example as shown in Table 1. In the examples 1 and 2 of application, the pattern top's flat part was clearly observed to the radius of circle having been observed by the pattern top in the comparative examples 1 and 2.

[0077]

[Effect of the Invention]According to this invention, the narrow dispersive polystyrene to which the stable free radical agent used for what is called living radical polymerization does not remain in a polymer terminal can be manufactured. Since a molecular weight is arbitrarily controllable according to the method of this invention, the polystyrene which has the physical properties suitable for a use can be manufactured. And by embellishing the functional group of these polystyrene suitably, a stable free radical agent does not join together, but a narrow dispersive poly (p-hydroxystyrene) system copolymer suitable as resin for resist can be manufactured. Since the demand characteristics as resin for resist materials of high resolution are fulfilled since molecular weight distribution is narrow, and the stable free radical agent has not combined with a polymer terminal, this copolymer does not check a chemical amplification operation, but is especially preferred as resin of chemical amplification type resist. Therefore, the chemical amplification type resist which used this copolymer as the resinous principle is excellent in sensitivity and resolution, and gives a highly precise detailed resist pattern.

[Translation done.]